

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-452

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)1月6日

G 03 G 9/08  
9/107  
9/113

7144-2H G 03 G 9/08 3 7 4  
9/10 3 2 1  
3 5 4

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全11頁)

⑮ 発明の名称 電子写真現像剤

⑯ 特 願 平2-3841

⑰ 出 願 平2(1990)1月11日

⑱ 発 明 者 中 沢 博 神奈川県海老名市本郷2274番地 富士ゼロックス株式会社  
海老名事業所内

⑲ 発 明 者 室 伏 利 昭 神奈川県海老名市本郷2274番地 富士ゼロックス株式会社  
海老名事業所内

⑳ 出 願 人 富士ゼロックス株式会 東京都港区赤坂3丁目3番5号  
社

㉑ 代 理 人 弁理士 小田 富士雄 外1名

明 細 書

〔従来技術〕

1. 発明の名称

電子写真現像剤

2. 特許請求の範囲

(1) 脂肪酸金属塩で処理した酸化チタンを有するトナー

(2) フッ素系樹脂で被覆したフェライト粒子又は、フッ素樹脂粉末を含有する磁性粉末をポリマー中に含有するキャリアと請求範囲(1)のトナーとからなる現像剤

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、電子写真、静電記録等静電潜像をカスケード現像や磁気ブラシ現像等2成分現像方式で可視化するために使用する現像剤に関し、更に詳しくは、適当な正の電荷をトナーに与えることを特徴とするトナーとキャリアの組成の改良に関するものである。

乾式現像剤は、結着樹脂中に着色剤を分散させたトナーそのものを使用する一成分現像剤とトナーをキャリアと称する粒子と混合して相互に摩擦帯電させて使用する二成分現像剤とに大別しうる。

これら現像剤に使用されているトナーは静電潜像を現像した後、静電的に用紙に転写され、転写されたトナーは用紙の上に固着させるために熱又は圧力により定着させられる。感光体の上に転写されないで残ったトナーはブレード、ブラシ又はウエブのような機構により除去される。

トナーの機能はこのように現像、転写、定着及びクリーニングのプロセスに対しての各要求性能に合わせて、材料や製造方法が検討されてきている。トナーの定着に関しては主としてトナーの結着樹脂に対しての工夫改 良がはかられてきている。一方、現像プロセスと転写プロセス及びクリーニングプロセスにはトナーの適切な帯電性能とトナーの流動性が要求されている。具体的には現像工

程においてトナーはキャリアとの混合により急速に帯電し、逆極性の電荷が少なく、適度な電荷量を持つ必要がある。同時に環境条件の変化やコピー枚数に応じた現像剤の特性の変化が少ないことが要求されている。又、トナーは現像器の中で凝集したり、固化あるいはキャリア等他のものに固着しないように材料を決定しなくてはならない。又クリーニング工程では感光体を傷つけることなく、同時にブレードと感光体との摩擦抵抗を下げることを要求されている。この観点からトナーへの帯電制御剤、潤滑剤の付与及びキャリアからの摩擦帯電の改善のためキャリア表面処理等に多くの改善がはかられてきた。従来からの様々な改善にもかかわらず、未だ十分に満足される現像剤は得られていないのが実情である。

現像剤に関して現像プロセス、クリーニングプロセスで大きな問題となっているのは、現像剤の電荷量の環境安定性の問題、多数枚コピーによる現像剤の特性変化、つまり現像剤劣化の問題等であり、これらは結果として画質の不安定性をもた

すもので、温度の低下やかぶりの発生となり、同時に機内の汚れ等にも繋がる問題であった。

このように、現像剤の特性に依存して、得られる複写での画質レベルは大きく寄与しており、同時に信頼性に関しても大きく影響を受けるなど大きな技術課題となってきた。

これらの課題に対して、発明者等は酸化チタンをトナーに含有させることにより改善をはかってきた。例えば特開昭63-193420号では、トナー粒子表面に粒径0.05 $\mu\text{m}$ 以下のシリカ微粉末と0.1 $\mu\text{m}$ 以上のチタニアを付着させる発明を提案し、逆極性のトナーの発生を低減させることが出来た。又、特開昭64-062667号公報は、トナー粒子表面に酸化チタンを付着させるトナーに関して提案し、高温高湿下でのトナーの帯電性の改善と多数枚複写での帯電性の低下をはかってきた。これらの提案により、トナーの帯電性は従来に比較して大きく改善はされてきたものの、コピー枚数の多い場合や、使用環境条件によっては依然として課題は残されていることが

分かってきた。

この問題の発生は、物理特性としてはトナーが新しく補給された場合において、そのトナーと使用されてきた現像剤との間でのトナーの帯電の立ち上がりが重要であることが分かった。この特性の評価方法で評価した場合には、第1図で示すようにトナーを新しく補給した場合にトナーの電荷は二つのピークが発生し、これが混合時間の経過と共に一つのピークとなっていくが、この状態に至る時間が長くなると問題を発生させることが判明した。具体的にはトナー電荷の低いピークにあるトナーは、キャリアとの間のクーロン力が弱いために、キャリアから剥がれやすく、機内のトナー汚れの問題やかぶりの発生の問題をもたらすことが判明した。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、前記の事情に鑑みてなされたもので、帯電安定性がよく、新しいトナーの補給に対しても帯電の立ち上がりが速い現像剤を提供することを目的とする。

〔発明の概略の構成〕

本発明は、脂肪酸金属塩で処理した酸化チタンをトナー表面に有することを特徴とするもので、更に、このトナーに対してキャリアとしてはフッ素樹脂でコートしたフェライト粒子又はフッ素系樹脂微粉末を含む磁性粉をポリマーに分散させた分散型キャリアを用いることを特徴とするものである。本発明で使用する脂肪酸金属塩とはカルボン酸鉄又はカルボン酸アルミであり、脂肪酸としては、ラウリン酸、ステアリン酸、アスコルビン酸、ステアリン酸等を含むものである。

処理した酸化チタンの粒子径は平均一次粒子径で0.01 $\mu\text{m}$ ~1.00 $\mu\text{m}$ の範囲がよく、好ましくは0.01 $\mu\text{m}$ ~0.2 $\mu\text{m}$ の範囲が好適である。その使用量はトナーに対して0.3重量%から5.0の重量%の範囲であり、好ましくは0.5重量%から2.0重量%の範囲であり、トナーに外添して作成される。脂肪酸金属塩の酸化チタンの処理方法は、下記のような方法が含まれる。

(1) 湿式法にて水中に酸化チタンの沈殿を精製

させた後、脂肪酸金属塩を適量添加し、この後、脱水、粉碎を行なう。

(2) 粉碎前の乾燥酸化チタンに脂肪酸金属塩を適量添加した後、微粉碎工程を行なう。

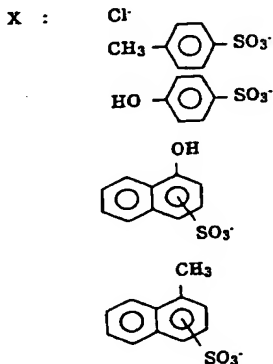
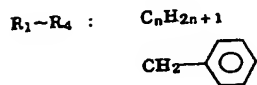
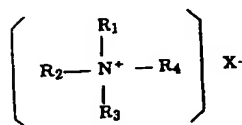
(3) 微粉碎後の酸化チタンに脂肪酸金属塩の溶液又は分散液を添加した後、攪拌器にて攪拌後、加熱減圧して溶媒を除去する方法などがある。このように処理された酸化チタンの添加量が少ない場合には、トナーの流動性が低いと共に、帯電性に関して狙いの効果を達成させることが出来ず、多い場合には、トナーの導電度が高くなり、トナーの帯電量が低下し、かぶりの発生に至り、上記範囲が好適な範囲であった。

本発明に使用されるトナーの結着剤としては、スチレン、クロルスチレン、ビニルスチレン等のスチレン類；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のオレフィン類；酢酸ビニル、プロピレン酸ビニル、安息香酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等のビニルエステル；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル

酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ドデシル等の $\alpha$ メチレン脂肪族モノカルボン酸のエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテル等のビニルエーテル；ビニルメチルエチメケトン等の単独重合体あるいは共重合体を例示することが出来、特に代表的結着樹脂としてはポリスチレンとスチレンアクリル酸エステル共重合体、スチレンメタクリル酸アルキルエステル共重合体を挙げる事が出来る。

本発明に用いられるトナーの着色剤としてはカーボンブラック、フタロシアニン銅系色材、アゾ系イエロー色材、アゾ系マゼンタ色材、キナクリドン系マゼンタ色材等よく知られたものが使用出来る。樹脂や着色材としては各種のものが使用出来る。上述のものに限定されるわけではない。又場合によってはポリエチレンやポリプロピレン等のワックスを潤滑材、離型材として併用しうる。又、

場合によっては、クリーニング補助材としてアクリル酸樹脂又はフッ素系樹脂の微粉末等を併用してもよく、トナーの流動性を向上させるために酸化珪素等の流動性の助剤を併用してもよい。又トナー中には下記一般式で表される4級アンモニウム塩を帯電制御材として使用してもよい。



この帯電制御剤としての4級アンモニウム塩の量は使用される着色材によって影響されるが、一般に0.1～10重量%の範囲で使用され、好ましくは0.2～5.0重量%が好適な使用範囲であった。本発明におけるトナーの平均粒子径は30 $\mu$ mよりも小さく、好ましくは3～20 $\mu$ mが好適である。本発明で使用しうるキャリアはフッ素系でコートしたフェライト粒子又はフッ素系樹脂微粉末を含有した磁性粉分散型負帯電キャリアが使用される。ここで帯電キャリアとはトナーとの混合により、それ自身が負に帯電することをいう。又、磁性粉分散型キャリアとは磁性粉を高分子ポリマーに分散させたキャリアのことをいう。

フッ素系樹脂でコートしたフェライト粒子におけるフッ素系樹脂とはフ化カビニリデン、テトラフルオロエチレン等の単独重合体又はフ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレン、フビニリデンとトリフルオロエチレン等に代表される共重合体を使用出来るがこれに限定されるものではない。

本発明に使用されうるフェライト粒子の粒子径

は10～500 $\mu\text{m}$ の範囲が使用でき、好ましくは50～150 $\mu\text{m}$ の範囲が好適である。

本発明のフッ素系樹脂被覆型キャリア粒子は、前記のようなコア材料を前記のようなフッ素系の重合体で表面処理し、該コア材料表面上に化学結合あるいは吸着により該共重合体の被覆層を形成することにより得ることが出来る。

コア材料の表面処理のためには、例えば前記の重合体の一種又は二種以上の混合物を適当な溶媒に溶解し、得られる溶液中にコア材料を浸漬し、しかる後に脱溶媒、乾燥、高温焼き付けする方法、あるいはコア材料を流動床中で浮遊させ、前記重合体溶液を噴霧塗布し、乾燥、必要に応じて、高温焼き付けする方法を利用することが出来る。前記重合体の被覆量は通常コア材料に対して0.05～3.0重量%であることが好ましい。一方、本発明に用いるフッ素系樹脂含有磁性粉キャリアの高分子ポリマーは、一般に熱可塑性樹脂として知られているものであれば、どのようなものでも使用可能である。具体的にはスチレン、

クロルスチレン等のスチレン類；エチレン、クロルスチレンなどのモノオレフィン；酢酸ビニル、プロピオンビニル等のビニルエステル；アクリル酸エチル、アクリル酸メチル等のアルファメチレン脂肪族モノカルボン酸エステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル；

ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン等のビニルケトン等の単独重合体或いは共重合体を挙げる事が出来る。特に、代表的な結着樹脂としては、ポリスチレン、スチレン（メタ）アクリル酸アルキルエステル重合体等が使用出来る。更にポリエステル、エポキシ、ワックス等を挙げることも出来る。本発明において使用される磁性粉としては、通常使用される強磁性体の微粒子ならば総て使用出来る。又、これらの粒子の系は5 $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは2 $\mu\text{m}$ のものが使用される。磁性粉の含有量は、キャリア総量に対して、通常50～90%重量であり、望ましくは65～85%の範囲が好適な結果を与える。本発明で、キ

ャリア中に微粉末状態で含有させるフッ素樹脂としては、以下のものが挙げられる。すなわち、主鎖にフッ素を含有する重合体、例えばテトラフルオロエチレン、トリフロロエチレン、フッ化ビニリデン、モノフロロエチレン、ヘキサフロロプロピレン等の単独重合体又は上記モノマーとエチレン、プロピレン、塩化ビニリデントリフロロエチレン、その他の共重合可能な不飽和結合含有単量体との共重合体が挙げられる。これらのフッ素樹脂微粉末の割合は、その種類により異なるが、キャリア総量の3重量%以上が用いられ、好ましくは、3～20重量%である。フッ素系樹脂の割合が3%以下ではキャリアに十分な帯電量を付与せにくくなり、現像剤の寿命延長の効果が乏しくなる。また20重量%よりも高くなると、使用するトナーによっては、帯電量が高くなりすぎる傾向があり、十分な現像が出来ず、画質が低い画質のままとなる場合があった。本発明の負帯電型キャリアには、前記結 樹脂、磁性粉、フッ素系樹脂粉末の他に、帯電制御剤、分散向上、強度補強、

流動性向上その他の目的で、樹脂、帯電制御剤、カップリング剤、フィラー、その他の微粉末等をキャリア内部に添加することも出来る。本発明のキャリアの粒子径は前記の現像剤寿命と感光体へのキャリア付着及び画質とのバランスから平均粒子径30～200 $\mu\text{m}$ 、好ましくは50～100 $\mu\text{m}$ の範囲が好適であった。キャリアの径が50 $\mu\text{m}$ 以上では、トナーと混合したときには、キャリアが感光体に付着することがなく、キャリアが100 $\mu\text{m}$ 以下の場合には、大きく現像性が低下することがなかった。このようにして得られた本発明の負帯電型キャリアは、トナーと混合して静電潜像現像用の磁気ブラシ現像用として使用される。以下、本発明を実施例及び比較例により説明するが勿論本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。なお、例の中での部とは重量部を示す。

実施例：金属脂肪酸塩としてステアリン酸アルミを使用した場合

## 実施例 1

スチレン $\alpha$ -ブチルメタクリレート (80/20)  
90部

低分子量ポリプロピレン (ビスコール 660 P :  
三洋化成社製) 5部

着色材 (CI NO. CI D i g m e n t  
Blue 15:3) 5部

これらの成分を熔融混練し、冷却後微粉碎を行ない、更に分級機により平均粒子径  $1.1 \mu\text{m}$  のトナーを得た。

このトナー 100部に対して平均粒子径  $0.03 \mu\text{m}$  のステアリン酸アルミ処理を施した酸化チタン 2部を混合機で分散混合を行ないトナー A を得た。

一方、キャリアはフッ化ビニリデンとブチレンとの共重合体 16部、ポリメチルアクリレート 4部を 100部のジメチルホルムアミドに溶解し、この溶液を減圧式ニーダーコート装置を用いて平均粒子径  $100 \mu\text{m}$  の球状フェライト 2000重量部にコートし、キャリア A を得た。このキャリア 1

00部と前記トナー 5部を混合して本発明にかかる現像材 A を得た。

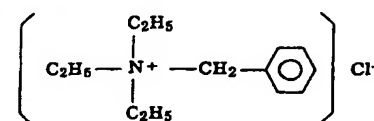
## 実施例 2

スチレン $\alpha$ -ブチルメタクリレート共重合体  
(80/20) 89部

低分子量ポリエチレン (ビスコール 660 P)  
5部

着色材 (カーボンブラック R 330 米  
C a h o t 社製) 5部

4級アンモニウム塩 1部



上記成分を実施例 1 と同様な方法で  $1.1 \mu\text{m}$  のトナーを得、このトナー 100部に対して平均粒子径  $0.015 \mu\text{m}$  のステアリン酸アルミ処理酸化チタン 1.0部と平均粒子径  $0.015 \mu\text{m}$  の酸化珪素 0.2部を混合機で分散混合し、トナー B を得た。このトナー 5部と実施例 1 で得られたキ

ャリア A の 100部と混合して本発明にかかる現像材 B を得た。

## 実施例 3

スチレン $\alpha$ -ブチルメタクリレート共重合  
(20/80) 18部

粒状マグネタイト (E P T - 1000 / 戸田工業  
社製) 75部

ポリフッ化ビニリデン (k y n a r, 米 j e n n e t  
社) 7部

上記成分を加圧ニーダーで熔融混合し、ターボミルと分級機を用いて粉碎、分級を行ない平均粒子径  $70 \mu\text{m}$  のキャリアー B を得た。このキャリア 100部と実施例 1 で得たトナー 5部を混合して現像材 C を得た。

## 比較例 1

ステアリン酸アルミ処理した酸化チタンを処理していない酸化チタンに変更した以外は実施例 1 と同じ現像材 D を得た。

## 比較例 2

ステアリン酸アルミ処理した酸化チタンを処理し

ていない酸化チタンに変更した以外は実施例 3 と同じ現像材 E を得た。

## 実施例 4

キャリアとしてポリメチルメタクリレート単重合体 20部を 100重量部のトルエンに溶解し、この溶液を減圧ニーダーコート装置を用いて平均粒子径  $100 \mu\text{m}$  の球状フェライト 2000重量部にコートし、フェライトキャリアー C を得た。このキャリアを用いた以外は全て比較例 1 と同じ現像材 F を得た。

## 実施例 5

磁性粉分散型キャリアの組成として、ポリフッ化ビニリデン微粉末を含有しないこと以外は実施例 3 と同じ現像材 G を得た。

## 比較例 3

キャリア C を用いて、ステアリン酸アルミ処理酸化チタンを処理していない酸化チタン (粒子径  $0.020 \mu\text{m}$ ) に変更した以外は実施例 2 と同じ現像材 H を得た。

これら実施例 1 ~ 5 と比較例 1 ~ 3 の現像材を下

(6)

特開平4-452(6)

記の条件の現像材評価用の機械で初期画質テスト  
と寿命テストを行なった結果を下記に示す。

## テスト条件

感光体 負帯電タイプの有機感光体  
感光体表面電位 像電位 -900V  
背景電位 -100V  
感光体線速度 150mm/sec  
磁気ブラシ現像機  
現像ロール 1本with方向回転/線  
速度410mm/sec

コピー枚数5万枚

濃度は反射型の濃度計、具体的には、マクベス  
社の濃度計にて測定した。背景かぶりは得られた  
コピーの背景部及び感光体の上での背景部のトナ  
ーの付着したものを粘着テープに転写して測定し  
た。機内の汚れレベルは写真による相対的な比較  
を行なった。

これらの評価結果を第1表に示す。

第1表

	トナー添加物/キャリア	初期濃度		経過中濃度 安定性(左 記環境含む)	背景部 カブリ	機内汚れ	寿命	総合 評価
		30°C 80%RH	10°C 80%RH					
実施例 1	ステアリン酸アルミ処理 酸化チタン/フッ素コート フェライトキャリア	1.48	1.39	安定 (1.35~1.45)	なし	なし	5万枚以上	◎
実施例 2	同上+4級アンモニウム 塩/フッ素コートフェライ トキャリア	1.45	1.42	安定 (ほぼ1.4)	なし	なし	5万枚以上	◎
実施例 3	ステアリン酸アルミ処理 酸化チタン/フッ素含有分 散型キャリア	1.30	1.25	安定 (1.2~1.3)	なし	なし	5万枚以上	◎
比較例 1	ステアリン酸アルミ未処 理酸化チタン/フッ素コー トフェライトキャリア	1.35	1.18	安定 (1.2~1.3)	5千枚位から 激しい	激しい	機内汚れによ る寿命5千枚	×
比較例 2	ステアリン酸アルミ未処 理酸化チタン/フッ素含有 分散型キャリア	1.33	1.28	安定 (1.2~1.3)	5千枚位から 激しい	激しい	機内汚れによ る寿命5千枚	×
実施例 4	ステアリン酸アルミ処理 酸化チタン/フッ素コート 無しフェライトキャリア	1.38	1.22	安定 (1.2~1.3)	なし	3万枚位で 微粉発生	3万枚	○
実施例 5	ステアリン酸アルミ処理 酸化チタン/フッ素含有無 分散型キャリア	1.45	1.37	安定 (1.2~1.3)	なし	3万枚位で 微粉発生	3万枚	○
比較例 3	ステアリン酸アルミ未処 理酸化チタン/フェライト キャリア	1.31	1.13	安定 (1.1~1.3)	1枚目より少 し有り、C/V と共に激しい	激しい	2千枚	××

## 特開平4-452(7)

実施例：金属塩防塩としてラウリル酸アルミを使用した場合

## 実施例1

スチレン $\alpha$ ブチルメタクリレート  
(80/20)

90部

低分子量ポリプロピレン (ビスコール660P:  
(三洋化成社) 5部

着色材 (CI NO. pigment blue  
15:3)

5部

これらの成分を熔融混練し、冷却後微粉砕を行ない、更に分級機により平均粒子径11 $\mu$ mのトナーを得た。

このトナー100部に対して平均粒子径0.03 $\mu$ mのラウリル酸アルミ処理を施した酸化チタン2部を混合機で分散混合を行ないトナーAを得た。

一方、キャリアはフッ化ビニリデンとブチレンとの共重合体16部、ポリメチルアクリレート4部を100部のジメチルホルムアミドに溶解し、

この溶液を減圧ニーダーコート装置を用いて、平均粒子径100 $\mu$ mの球状フェライト2000重量部にコートし、キャリアAを得た。このキャリア100部と前記トナー5部を混合して本発明にかかる現像材Aを得た。

## 実施例2

スチレン $\alpha$ ブチルアクリレート共重合体 (80/20) 83部

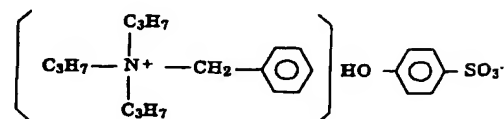
低分子量ポリエチレン (ビスコール660P) 5部

5部

着色材 (CI NO. pigment Red  
48:1) 10部

4級アンモニウム塩

2部



上記成分を実施例1と同様な方法で11 $\mu$ mのトナーを得、このトナー100部に対して平均粒子径0.015 $\mu$ mのラウリン酸アルミ処理酸化チタン1.0部と平均粒子径0.015 $\mu$ mの酸化珪素0.2部を混合機で分散混合し、トナーBを得た。このトナー5部と実施例1で得られたキャリアAの100部と混合して本発明にかかる現像剤Bを得た。

## 実施例3

スチレン $\alpha$ ブチルメタクリレート共重合  
(20/80) 18部

粒状マグネタイト (EPT-1000 戸田工業社) 75部

テトラフルオロエチレンオリゴマー粉末

7部

上記成分を加圧ニーダーで熔融混合し、ターボミルと分級機を用いて粉砕、分級を行ない平均粒子径70 $\mu$ mのキャリアBを得た。このキャリア100部と実施例1で得たトナー5部を混合して現

像剤Cを得た。

## 比較例1

トナーに外添加したラウリル酸アルミ処理した酸化チタンを処理していない酸化チタンに変更した以外は実施例1と同じ現像剤Dを得た。

## 比較例2

トナーに外添加したラウリル酸アルミ処理した酸化チタンを処理していない酸化チタンに変更した以外は実施例3と同じ現像剤Eを得た。

## 実施例4

キャリアとしてポリメチルメタクリレート単独重合体20部を100重量部のトルエンに溶解し、この溶液を減圧ニーダーコート装置を用いて平均粒子径100 $\mu$ mの球状フェライト2000重量部にコートし、フェライトキャリアCを得た。

このキャリアを用いた以外は総て同じ現像剤Fを得た。

## 実施例 5

磁性粉分散型キャリアの組成として、ポリフッ化ビニリデン微粉末を含有しないこと以外は実施例 3 と同じ現像剤 G を持た。

## 比較例 3

キャリア C を用いて、外添したラウリル酸アルミ処理酸化チタンを処理していない酸化チタン（粒子径 0.020  $\mu$ m）に変更した以外は実施例 2 と同じ現像剤 H を持た。

これら実施例 1～5 と比較例 1～3 の現像剤を下記の条件の現像剤評価用の機械で初期面質テストと寿命テストを行なった結果を下記に示す。

## テスト条件

感光体 負帯電タイプの有機感光体  
 感光体表面電位 像電位 -900 v  
 背景電位 -100 v  
 感光体線速度 150 mm/sec

## 磁気ブラシ現像機

現像ロール 1 本 with 方向回転  
 線速度 410 mm/sec  
 感光体と現像ロール間ギャップ 1.0 mm  
 コピー枚数 5 万枚

評価方法は前述の方法と同じである。

これらの評価方法に基づき各現像剤を評価した結果は第 2 表に示す。

第 2 表

	トナー添加物/キャリア	初期濃度		経過中濃度 安定性/左 記録埃含む	背景部 カブリ	機内汚れ	寿命	総合 評価
		30°C 80%RH	10°C 80%RH					
実施例 1	ラウリン酸アルミ処理酸化チタン/フッ素コートフェライトキャリア	1.43	1.39	安定 (1.3~1.4)	なし	なし	5万枚以上	◎
実施例 2	同上+4級アンモニウム塩/フッ素コートフェライトキャリア	1.45	1.42	安定 (1.3~1.4)	なし	なし	5万枚以上	◎
実施例 3	ラウリン酸アルミ処理酸化チタン/フッ素含有分散型キャリア	1.38	1.32	安定 (1.2~1.3)	なし	なし	5万枚以上	◎
比較例 1	ラウリン酸アルミ未処理酸化チタン/フッ素コートフェライトキャリア	1.35	1.18	安定 (1.2~1.3)	5千枚位から 激しい	激しい	機内汚れによる 寿命5千枚	×
比較例 2	ラウリン酸アルミ未処理酸化チタン/フッ素含有分散型キャリア	1.33	1.28	安定 (1.2~1.3)	5千枚位から 激しい	激しい	機内汚れによる 寿命5千枚	×
実施例 4	ラウリン酸アルミ処理酸化チタン/フッ素コート無しフェライトキャリア	1.38	1.36	安定 (1.2~1.3)	なし	3万枚位で 微粉発生	3万枚	○
実施例 5	ラウリン酸アルミ処理酸化チタン/フッ素含有無し分散型キャリア	1.45	1.40	安定 (1.3~1.4)	なし	3万枚位で 微粉発生	3万枚	○
比較例 3	ラウリン酸アルミ未処理酸化チタン/フェライトキャリア	1.31	1.13	やや安定 (1.1~1.3)	1枚目より少し 有り、C/V と共に激しい	激しい	2千枚	××



## 特開平4-452 (9)

実施例：金属脂肪塩としてステアリン酸鉄を使用した場合

## 実施例 1

スチレン $\alpha$ -ブチルメタクリレート共重合体

(80/20) 90部

低分子量ポリプロピレン (ビスコール 660 P : 三洋化成社製) 5部

着色材 (CI NO. CI Diment Blue 15:3) 5部

酸化チタンの金属脂肪酸塩での処理は、微粉碎した酸化チタンに脂肪酸金属塩の溶液を添加した後、攪拌器にて攪拌後、加熱減圧して溶剤を除去することにより表面に付着させた。

これらの成分を熔融混練し、冷却後微粉碎を行ない、更に分級機により平均粒子径11 $\mu$ mのトナーを得た。

このトナー100部に対して平均粒子径0.03 $\mu$ mのステアリン酸鉄処理した酸化チタン2部を混合機で分散混合を行ないトナーAを得た。一方、キャリアはフッ化ビニリデンとトリフロロ

ーを得、このトナー100部に対して平均粒子径0.015 $\mu$ mのステアリン酸鉄処理酸化チタン1.5部と平均粒子径0.015 $\mu$ mの酸化珪素0.2部を混合機で分散混合し、トナーBを得た。このトナー5部と実施例1で得られたキャリアAの100部と混合して本発明にかかる現像剤Bを得た。

## 実施例 3

スチレン $\alpha$ -ブチルメタクリレート共重合

(20/80) 18部

粒状マグネタイト (EPT-1000/戸田工業社製) 75部

ポリフッカビニリデン (kynar, 米国 DuPont社) 7部

上記成分を加圧ニーダーで熔融混合し、ターボミルと分級機を用いて粉碎、分級を行ない平均粒子径70 $\mu$ mのキャリアBを得た。このキャリア100部と実施例1で得たトナー5部を混合して現像剤Dを得た。

エチレンとの共重合体16部、ポリメチルアクリレート4を100部のジメチルホルムアミドに溶解し、この溶液を減圧式ニーダーコート装置を用いて平均粒子径100 $\mu$ mの球状フェライト2000重量部にコートし、キャリアA得た。このキャリア100部と前記トナー5部を混合して本発明にかかる現像剤Aを得た。

## 実施例 2

スチレン $\alpha$ -ブチルメタクリレート共重合体

(80/20) 88部

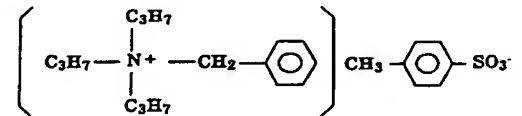
低分子量ポリエチレン (ビスコール 660 P)

5部

着色材 (カーボンブラック R330: 米 Caho社製)

5部

4級アンモニウム塩 2部



上記成分を実施例と同様な方法で11 $\mu$ mのトナ

## 比較例 1

ステアリン酸鉄処理した酸化チタンを処理していない酸化チタンに変更した以外は実施例1と同じ現像剤Dを得た。

## 比較例 2

ステアリン酸鉄処理した酸化チタンを処理していない酸化チタンに変更した以外は実施例3と同じ現像剤Eを得た。

## 実施例 4

キャリアとしてポリメチルメタクリレート単独重合体20部を100重量部のトルエンに溶解し、この溶液を減圧ニーダーコート装置を用いて平均粒子径100 $\mu$ mの球状フェライト2000重量部にコートし、フェライトキャリアCを得た。このキャリアを用いた以外は総て同じ現像剤Fを得た。

## 実施例 5

磁性粉分散型キャリアの組成として、ポリフッ化ビニリデン微粉末を含有しないこと以外は実施例3と同じ現像剤Gを得た。

## 比較例 3

キャリア C を用いて、外部したステアリン酸鉄処理酸化チタンを処理していない酸化チタン（粒子径 0.020  $\mu\text{m}$ ）に変更した以外は実施例 2 と同じ現像剤 H を得た。

これら実施例 1～5 と比較例 1～3 の現像剤を前述したと同じ条件と評価方法で評価した結果を第 3 表に示す。

第 3 表

		初期濃度		経過中濃度 安定性/左 記環境含む	背景部 カブリ	機内汚れ	寿命	総合 評価
		30°C 80%RH	10°C 80%RH					
実施例 1	ステアリン酸鉄処理酸化チタン/フッ素コートフェライトキャリア	1.42	1.39	安定 (1.3~1.4)	なし	なし	5万枚以上	◎
実施例 2	同上+4級アンモニウム塩/フッ素コートフェライトキャリア	1.45	1.42	安定 (1.3~1.4)	なし	なし	5万枚以上	◎
実施例 3	ステアリン酸鉄処理酸化チタン/フッ素含有分散型キャリア	1.30	1.25	安定 (1.2~1.3)	なし	なし	5万枚以上	◎
比較例 1	ステアリン酸アルミ鉄未処理酸化チタン/フッ素コートフェライトキャリア	1.35	1.18	安定 (1.2~1.3)	5千枚位から 激しい	激しい	機内汚れによる 寿命5千枚	×
比較例 2	ステアリン酸鉄未処理酸化チタン/フッ素含有分散型キャリア	1.33	1.28	安定 (1.2~1.3)	5千枚位から 激しい	激しい	機内汚れによる 寿命5千枚	×
実施例 4	ステアリン酸鉄処理酸化チタン/フッ素コート無しフェライトキャリア	1.38	1.22	安定 (1.2~1.3)	なし	3万枚位で 微粉発生	3万枚	○
実施例 5	ステアリン酸鉄処理酸化チタン/フッ素含有無し分散型キャリア	1.45	1.37	安定 (1.2~1.3)	なし	3万枚位で 微粉発生	3万枚	○
比較例 3	ステアリン酸鉄未処理酸化チタン/フェライトキャリア	1.31	1.13	やや安定 (1.1~1.3)	1枚目より少 し有り、C/V と共に激しい	激しい	2千枚	××

## 【効果】

ここで示した3つの脂肪酸金属塩で処理した酸化チタンを使用したトナーの評価結果では、いずれも処理していない酸化チタンの場合に比較して、背景かぶりが少なく、トナーの飛散が少なく機械の汚れの程度が少ないことが効果として認められた。この結果として現像剤の寿命は著しく改善された。特にキャリアとしてフッ素系樹脂で被覆したキャリア又はフッ素樹脂を含有させた分散型キャリアではより効果が大きいことが分かった。

本発明の効果に対しての作用原理は明確には把握出来ていないが、酸化チタンを脂肪酸金属塩で処理することにより、トナーの帯電性が改善されることが分かった。具体的には現像剤にトナーを追加し、これを攪拌させてトナーの帯電量を攪拌時間の関数として測定した場合、例えば測定方法としては東芝製のトナーのブローオフ帯電量測定器で測定した場合、本発明に基づくトナーは少ない攪拌時間で必要なトナー電荷量となることが分かった。さらに、キャリアとしてフッ素樹脂を使

用したキャリア場合には、より帯電量の立ち上がり時間が短くなることが分かった。このように、速いトナーの帯電量の立ち上がりは実際の機械で使用的場合、トナーが補給されてから現像領域に至るまでの間で現像に必要な十分なトナーの電荷が得られ背景の汚れが少ないことと、トナーとキャリアとの結合力が強く強められるために、現像工程の中でトナーがキャリアから剥がされて空気中に飛散することがない効果となっていると説明される。

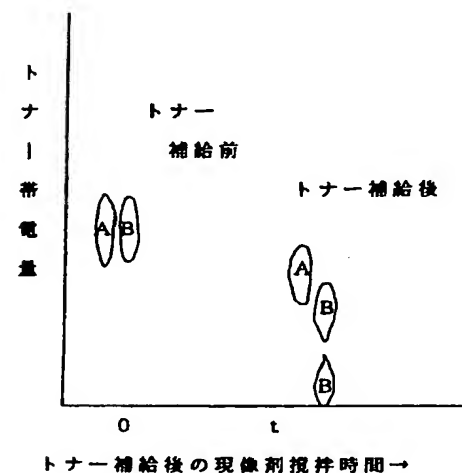
以上の発明では3種類の脂肪酸金属塩での効果として実施例で説明したが、この実施例から推定される類似の脂肪酸金属塩にも適用しえるであろうことは容易に推定される。又、本トナーはフッ素樹脂等トナーを正に帯電させる効果のある材料で処理したキャリアと組み合わせることにより、よりその効果が大きくもたらされうるものである。又正帯電トナーとして一般に使用されているアンモニウム塩やその他ニグロシン等の帯電制御剤との併用により効果的に使用しうることも本発明に

より明らかとなった。

## 4. 図面の簡単な説明

第一図は現像剤に新しいトナーを補給した後での現像剤攪拌時間とトナーの帯電量との関係を示し、Aは従来の現像剤の場合、Bは本発明の場合を示している。

出願人 富士ゼロックス株式会社  
代理人 弁理士 小田富士雄  
弁理士 早川 明



第1図

**ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVELOPER**

Patent Number: JP4000452  
Publication date: 1992-01-06  
Inventor(s): NAKAZAWA HIROSHI; others: 01  
Applicant(s): FUJI XEROX CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP4000452  
Application Number: JP19900003841 19900111  
Priority Number(s):  
IPC Classification: G03G9/08; G03G9/107; G03G9/113  
EC Classification:  
Equivalents: JP2853228B2

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:**To increase electrification stability of a developer and to obtain fast rise time of electrifying even when a new toner is supplied, by using a specified toner and a carrier.

**CONSTITUTION:**The developer of this invention consists of a toner containing titanium oxide treated with metal salt of fatty acid (A), and a carrier comprising ferrite particles covered with fluorine resin (B), or a carrier comprising fluorine resin powder and magnetic powder dispersed in a polymer. As for the component (A) of the toner, aluminum stearate, etc., can be used, and copolymers of styrene and n-butyl methacrylate, etc., can be used as a binder. For the component (B) of the carrier, copolymers of vinylidene fluoride and butylene, etc., can be used, and polyvinylidene fluoride powder, etc., can be used for the component (C).

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2